

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-028359

(43)Date of publication of application : 02.03.1979

(51)Int.Cl.

C08L 77/02

C08K 5/34

(21)Application number : 52-092943

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1977

(72)Inventor : MATSUKI YASUO
KAWASAKI HIRONOBU
YOSHIDA KOICHIRO

(54) FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Melamine cyanurate is incorporated to a specially composed nylon 66/6 copolymer to produce title composition with low toxicity, high heat resistance, good mechanical properties, and good moldability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54—28359

⑪Int. Cl.²
C 08 L 77/02
C 08 K 5/34

識別記号
CAE

⑫日本分類
25(1) D 41
25(1) A 261

庁内整理番号
7016-4J
7016-4J

⑬公開 昭和54年(1979)3月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭難燃性ポリアミド組成物

⑮特 願 昭52—92943

⑯出 願 昭52(1977)8月4日

⑰発 明 者 松木 雅夫

延岡市旭町6丁目4100番地 旭
化成工業株式会社内

同 川崎 洪伸

延岡市旭町6丁目4100番地 旭

化成工業株式会社内

⑱発 明 者 吉田 耕一郎

延岡市旭町6丁目4100番地 旭

化成工業株式会社内

⑲出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1丁目25番
地の1

⑳代 理 人 弁理士 清水 猛

明 細 書

1 発明の名称

難燃性ポリアミド組成物

2 特許請求の範囲

ポリアミドとメラミンシアヌレートとからなり、
該ポリアミドがポリマー成分としてナイロン66
に相当する結合単位95～98重量%、ナイロン
6に相当する結合単位5～35重量%を含むナイ
ロン66/6共重合体であり、メラミンシアヌレ
ート含量が2～30重量%であることを特徴とす
る難燃性ポリアミド組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、低毒性で優れた耐熱性と機械的性質
を有し、かつ成形加工性の優れた難燃性ポリアミ
ド組成物に関するものである。

ポリアミド、特にナイロン66やナイロン6は
優れた耐熱性と機械的性質とを有し、電気部品や
機械部品をはじめ幅広い分野で成形材料として使
われている。ところが、電気部品分野では最近UL
規格の改正により、成形材料に対してより高度な

難燃性が要求されるようになってきている。また
一方、衛生上の法規制も強化され、製品の毒性に
ついては、より低毒性のものが要求されるように
なっている。

このような事情に対し、従来ポリアミドの難燃
剤として用いられていたハロゲン系難燃剤には毒
性の問題がある。一方、比較的 low 毒性のポリアミ
ド用難燃剤としては、メラミンシアヌール酸が
知られている（前者については特公昭47-1714
号および米国特許オ3660344号、後者について
は特開昭51-39750号参照）。ところが、
メラミンは難燃効果は大であるものの、昇華性を
有するため、メラミンを配合したポリアミド組成
物を溶融成形する際、メラミンが昇華して成型金
型に付着し金型を汚染する、いわゆるセールドデ
ポジット現象が起り、さらに該組成物成形品を放
置しておくと、成形品表面にメラミンが浮き出
てくる、いわゆるブリードアウト現象が起り、成形
品の外観を著しく損ねる等、成形加工性の点で大
きな問題がある。またシアヌール酸も高温安定性

に欠け、シアヌール酸とポリアミドとを熔融混練するに際し発泡したり、シアヌール酸含有ポリアミド組成物を熔融成形すると、成形品に気泡が混入するので実用性がない。ポリアミドにメラミンとシアヌール酸の両者を混合したポリアミド組成物も知られているが(特開昭51-54855号参照)、該組成物も成形時のモールドデポジットや成形品のブリードアウトを防ぐことはできない。

本発明者らは、このような事情を考慮し鋭意検討したところ、メラミンとシアヌール酸との反応生成物であるメラミンシアヌレートがポリアミドに対し難燃効果があることを見出し、特にナイロン66とナイロン6との特定組成比範囲のナイロン66/6共重合体に、限られた量のメラミンシアヌレートを配合した場合には、高度の耐熱性と機械的性質を兼ね備え、成形時のモールドデポジットや、成形品への気泡混入や、成形品のブリードアウトがなく、優れた成形加工性を有し、かつ優れた難燃性を示すポリアミド組成物が得られることを見出し、本発明に至つたのである。すなわち、

- 3 -

機を著しく損なうばかりでなく、機械的性質の低下が大きく実用性を持たない。また該共重合体がナイロン6に相当する結合単位を35%を超えて含む場合には、ナイロン66/6共重合体自体の機械的性質が劣り、またメラミンシアヌレートによる難燃効果が不充分となり好ましくない。該ナイロン66/6共重合体は、工業的にはアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの塩(ΔH塩)とε-カプロラクタムとの共重合によつて製造されるのが一般的であるが、必ずしもそれに限定されるものではなく、ε-カプロラクタムの代わりにε-アミノカプロン酸を用いてもよく、またナイロン66とナイロン6とを熔融混練し、アミド交換反応により製造したものであつてもよい。なお、本発明におけるポリマー成分比は、共重合体主鎖中のΔH塩に基づく部分と、ε-カプロラクタムに基づく部分との重量多であり、すなわち、共重合体にあづかつた各モノマーの重量多を、共重合時に脱水される水の量を考慮に入れて換算したものである。

- 5 -

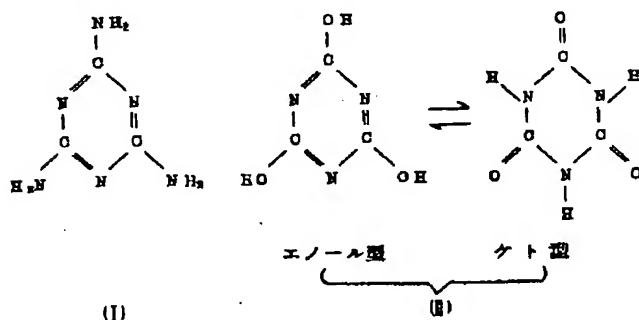
本発明は、ポリアミドとメラミンシアヌレートとからなり、該ポリアミドがポリマー成分としてナイロン66に相当する結合単位95~65重量多、ナイロン6に相当する結合単位5~35重量多を含むナイロン66/6共重合体であり、メラミンシアヌレート含量が2~30重量多であることを特徴とする難燃性ポリアミド組成物である。

本発明の効果は、優れた耐熱性、機械的性質をほとんど損なうことなく、高度の難燃性を衛生上の問題を生ずる心配なく付与することができ、しかも、成形加工性においても、成形時のモールドデポジットや、成形品への気泡混入や、成形品のブリードアウトがない点にある。

本発明のポリアミドはナイロン66/6共重合体であり、ナイロン66に相当する結合単位95~65重量多、好ましくは93~88重量多、ナイロン6に相当する結合単位5~35重量多、好ましくは7~18重量多とからなるものである。ナイロン6に相当する結合単位が6%未満の場合には、組成物の成形時に気泡が混入し、成形品外

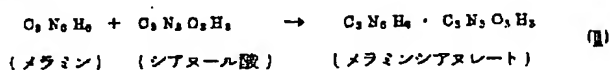
- 4 -

本発明のメラミンシアヌレートとは、メラミン(構造式I)参照)とシアヌール酸との反応生成物である。なお、シアヌール酸には構造式IIに示すような二つの互変異性体が考えられ、化学的にはふつうエノール型をシアヌール酸、ケト型をイソシアヌール酸と呼ぶが、本発明で用いるシアヌール酸という名称は、エノール型だけを意味する化学的な名称ではなく、エノール型とケト型の両方を意味する一般的名称である。すなわち、本発明でいうシアヌール酸とは、エノール型のシアヌール酸あるいはケト型のイソシアヌール酸である。



- 6 -

メラミンとシアヌール酸との反応は、通常水を介して起る。メラミンは水にわずかに溶けて、その水溶液は弱アルカリ性を示し、シアヌール酸も水にわずかに溶けて、その水溶液は弱酸性を示すが、メラミン水溶液とシアヌール酸水溶液とを、メラミンとシアヌール酸が等モルになるよう混合すると、直ちに反応してメラミンシアヌレートが白色沈澱物として生成し、上澄み液は中性となる。この反応は(1)式に示される如く、塩基であるメラミンと酸であるシアヌール酸とが中和反応し、中和塩であるメラミンシアヌレートが生成したとも考えられる。



この反応によつて生じた白色沈澱物が単なるメラミンとシアヌール酸との混合物ではなく、別の化合物であることを証明する事実としては、(1)メラミンの水に対する溶解度は2.5g/100g水(80℃)、シアヌール酸の水に対する溶解度は2.5g/100g水(80℃)であるのに対し、

- 7 -

ヌレートは、必ずしも、完全に純粋な物である必要はなく、極めて少量の未反応物や不純物等を含有していても使用可能である。またメラミンシアヌレートの形状は、平均粒径200μ以下の微粉末が好ましい。平均粒径が200μを超えると、ポリアミドへの均一分散が困難になり、ポリアミド組成物の機械的性質の低下が著しい。本発明ポリアミド組成物において、メラミンシアヌレート含量は2〜30重量%であり、好ましくは4〜15重量%である。2重量%未満では難燃性が不充分となり、30重量%を超えて含まれる場合には成形流動性が悪くなり、機械的性質も低下するので実用性に欠ける。

また本発明における難燃性ポリアミド組成物は、本発明の効果を損なわない限り、炭素質、滑剤、可塑剤、安定剤、耐電防止剤、その他慣用の添加物を含むことができる。

本発明において、メラミンシアヌレートをポリアミドに混合するための方法については、特に制限はなく、通常ポリマーに粉末状添加物を混合す

- 9 -

メラミンシアヌレートである白色沈澱物の水への溶解度は0.008g/100g水(80℃)以下であること、(2)反応原料のメラミンとシアヌール酸とのモル比をかえても、生成する白色沈澱物の元素分析値は常に $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_4$ 、すなわち、 $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2$ であること、(3)白色沈澱物の赤外吸収スペクトルを測定すると、メラミン、シアヌール酸、あるいはメラミンとシアヌール酸との混合物とは、全く異なつた吸収スペクトルになること(オ1〜4図参照)等が挙げられる。

本発明のメラミンシアヌレートは、その製造方法について特に限定されるものではない。通常はメラミン水溶液とシアヌール酸水溶液を混合して生成したメラミンシアヌレートをポリアミドに添加する方法がとられる。ポリアミドにメラミンとシアヌール酸とを配合して、三者を混合しながらメラミンシアヌレートを製造する方法は、実際にはメラミンシアヌレートを生成させることが困難なので好ましくない。

本発明の目的のために用いられるメラミンシア

- 8 -

ヌレートに用いられる方法が適用可能である。しかし、メラミンシアヌレートの分散を良くするためには、押出機等によりメラミンシアヌレートをポリマーに練り込んでおくのが一般的に好ましい。

以下実施例により本発明の効果をさらに具体的に説明する。各実施例における評価項目の測定、評価は次のようにして行なつた。

(1)燃焼性：UL-94の垂直燃焼試験を厚さ1/32インチの成形試験片について行なつた。

(2)成形加工性：モールドデポジットについては5オンス射出成形機で燃焼試験用成形試験片を射出成形する際、成形中の金型を観察してモールドデポジットの有無を判断した。ブリードアウトについては6インチ×4インチ×4/16インチの矩形成形品を用い、150℃の熱風オーブンおよび80℃×95%相対湿度雰囲気中に10日間放置して成形品表面の観察を行なつた。

(3)機械的性質：引張強度についてはASTM-D-838、アイゾット衝撃強度(ノッチ付)についてはASTM-D-256にしたがつて測

- 10 -

定した。

[4]耐熱性：A B T M-D-64Bにしたがつて熱変形温度を測定した。

実施例1（メラミンシアヌレート合成）

メラミン50g（4モル）を80℃の水25ℓに溶かしたメラミン水溶液とシアヌール酸51.6g（4モル）を、80℃の水25ℓに溶かしたシアヌール酸水溶液に攪拌しながら混合して反応させ、生成した沈殿物を分別し、次いで乾燥し粉砕機にかけ、平均粒径50μの白色粉末970gを得た。この粉末の元素分析を行なつたところ、C 28.3%、N 49.2%、O 19.1%、H 3.4%となり、また赤外吸収スペクトルを測定したところ、Fig. 1に示す吸収スペクトルが得られ、この白色粉末がメラミンシアヌレートであることを確認した。

ナイロン6成分が10重量%であるナイロン66/6共重合体（以下Ny 66/6=90/10のように略記する）ペレット9.20kgと、前述のように作成したメラミンシアヌレート0.80kgとを

- 11 -

Ny 66/6共重合体とシアヌール酸5重量%とを配合したもの（比較例5）を製造し、同様の評価をした。結果をFig. 1に示す。Fig. 1からメラミンとシアヌール酸の単なる混合では、成形加工性が改善されないことがわかる。

ジャンプラーで混合した後、40mm押出機を用いて260℃で混練押出し造粒することにより、3mm×3mmの組成物ペレットを得た。この組成物ペレットを用いて5オンス射出成形機で成形を行ない、燃焼性、成形加工性、機械的性質、耐熱性の測定および評価を行なつた。結果をFig. 1に示すが、優れた燃焼性、成形加工性、機械的性質および耐熱性を有していることがわかる。

実施例2～3、比較例1～5

実施例1と同様にしてNy 66/6=90/10の共重合体96重量%とメラミンシアヌレート4重量%のポリアミド組成物（実施例2）、およびNy 66/6=90/10の共重合体75重量%とメラミンシアヌレート25重量%のポリアミド組成物（実施例3）を製造し、実施例1と同様の評価を行なつた。また比較のために、メラミンシアヌレート含量1重量%のもの（比較例1）と35重量%のもの（比較例2）、さらには難燃剤としてメラミン10重量%のもの（比較例3）、シアヌール酸10重量%のもの（比較例4）、メラミ

- 12 -

例	組成物組成		成形加工性		燃焼性 (1/32 インチ)	機械的性質			熱変形 温度(℃) 18.6 %	備 考
	樹 脂	難燃剤(含量%)	モールド デポジット	ブリード アウト		引張強度 (%)	引張伸び (%)	アイソット 衝撃強度 (Kgos/cm)		
実施例 1	Ny66/6 =90/10	メラミンシアヌレート (8)	無	無	V-0	810	12	3.9	75	
" 2	"	メラミンシアヌレート (4)	無	無	V-0	820	25	4.3	75	
" 3	"	メラミンシアヌレート (2)	無	無	V-0	730	7	3.2	74	
比較例 1	"	メラミンシアヌレート (1)	無	無	V-2	830	31	4.8	75	
" 2	"	メラミンシアヌレート (0)	無	無	V-0	670	4	2.7	74	
" 3	"	メラミン (0)	有	有	V-0	800	11	3.5	75	
" 4	"	シアヌール酸 (0)	—	—	—	—	—	—	—	成形中に 発泡する
" 5	"	メラミン(5) + シアヌール酸(5)	有	有	—	—	—	—	—	成形中に 若干発泡 する

- 14 -

実施例 4～5、比較例 6～8

実施例 1 と同様にしてナイロン 66/6 共重合体の成分比の異なつた数種の共重合体およびナイロン 66 を用いて、メラミンシアヌレート含量 8 重量%の組成物を作成した。その組成比および評価結果を表 2 に示す。表 2 から共重合体のナイロン 6 に相当する成分が 5 重量%未満のもの(比較例 6)やナイロン 66 のもの(比較例 8)では、成形品に気泡が混入し外観を損ない、また満足な機械的性質測定用成形試験片が得られない。またナイロン 6 に相当する成分が 5% を越える(比較例 7)と、機械的性質や耐熱性が低下して実用性に欠ける。

例	組成物組成		成形加工性		燃焼性 (1/32 インチ)	機械的性質			熱変形温 度(℃) 18.6%	備 考
	樹 脂	メラミンシアヌ レート含量(%)	モールド デポジット	ブリード アウト		引張強度 (%)	引張伸度 (%)	フィソント 衝撃強度 (Kg-cm/cm)		
実施例 4	Ny66/6=95/5	8	無	無	V-0	820	13	3.9	76	
" 5	Ny66/6=65/35	"	無	無	V-0	790	15	3.7	70	
比較例 6	Ny66/6=97/3	"	—	—	—	—	—	—	—	成形中に発 泡する
" 7	Ny66/6=60/40	"	無	無	V-0 V-1	860	11	3.0	60	
" 8	ナイロン66	"	—	—	—	—	—	—	—	成形中に発 泡する

- 16 -

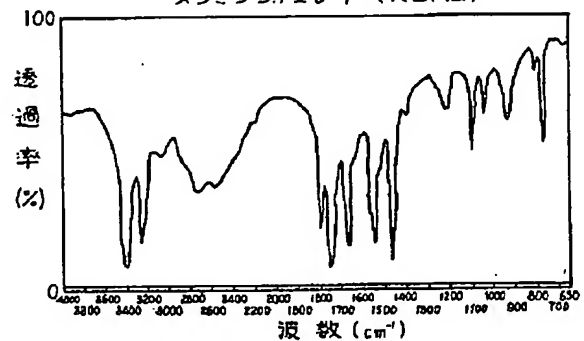
4 図面の簡単な説明

オ1図は本発明の実施例1において得られるメラミンシアヌレートの赤外吸収スペクトル、オ2図はメラミンとシアヌール酸との等モル混合物の赤外吸収スペクトル、オ3図はメラミンの赤外吸収スペクトル、オ4図はシアヌール酸の赤外吸収スペクトルである。

代理人弁理士 清水 猛

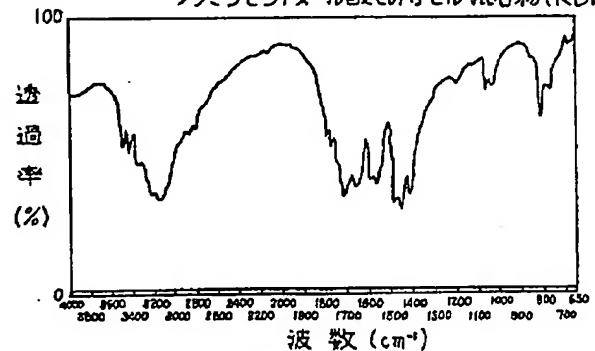
第1図

メラミンシアヌレート (KBr法)

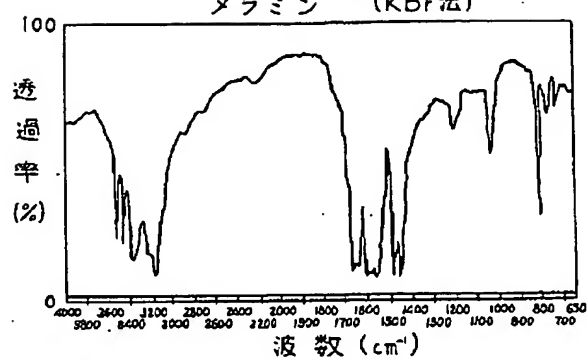


第2図

メラミンとシアヌール酸との等モル混合物 (KBr法)



- 17 -

第3図
メラミン (KBr法)

第4図 シアヌール酸(化学名イソシアヌール酸) (KBr法)

